

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 23/04, C08K 3/22, 5/3435, A01G 9/14 // (C08L 23/04, C08K 3:22, C08K 5:17), (C08L 23/04, C08K 3:22, C08K 5:3435)		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/09348 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. März 1996 (28.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03577 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1995 (12.09.95)		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 20. Juni 1996 (20.06.96)	
(30) Prioritätsdaten: P 44 33 018.9 16. September 1994 (16.09.94) DE (71) Anmelder: A. SCHULMAN PLASTICS N.V. [BE/BE]; Pedro Colomalaan 25, B-2880 Bornem (BE). (72) Erfinder: JANSSENS, Marcel; Bakkerstraat 230, B-9200 Dendermonde (BE). (74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; Hauptstrasse 58, D-51491 Overath (DE).			
(54) Titel: POLYMER COMPOSITION, A METHOD OF PRODUCING THE SAME AND A USE THEREFOR (54) Bezeichnung: POLYMERE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND EINE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention concerns a polymer composition with qualities of pesticide-resistance and light stability and containing a polyethylene resin and/or an ethylene-vinyl acetate copolymer, micronised zinc oxide particles with particle diameters of 10-200 nm, and an alkylated amine as a light-stabilizing agent. Another object of the invention is a method of producing the composition in question and the use thereof for greenhouse sheeting and sheeting made from the polymer composition.</p> <p>(57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften enthaltend ein Polyethylenharz und/oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm und ein alkyliertes Amin als Lichtstabilisierungsmittel. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung sowie die Verwendung der Zusammensetzung für Gewächshausfolien und eine Folie hergestellt aus der polymeren Zusammensetzung.</p></p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L23/04 C08K3/22 C08K5/3435 A01G9/14 // (C08L23/04, C08K3:22, C08K5:17), (C08L23/04, C08K3:22, C08K5:3435)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K A01G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP,A,0 690 094 (CIBA-GEIGY) 3 January 1996 see claims 1-14 ---	1-11
Y	EP,A,0 290 388 (CIBA-GEIGY) 9 November 1988 see claims 1-23 ---	1-11
Y	DATABASE WPI Week 8709 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-061157 & JP,A,62 016 356 (TEIKOKU KAKO) , 24 January 1987 see abstract ---	1-11
A	WO,A,93 06164 (KERR-MCGEE CHEMICAL) 1 April 1993 see claims 1-4; figures 5-7 ---	1,2
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'B' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 April 1996

25.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Goovaerts, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03577

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 429 731 (AT PLASTICS) 5 June 1991 see abstract; claims 1-9 -----	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 95/03577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-690094	03-01-96	AU-B-	2324995	11-01-96
		CA-A-	2152580	28-12-95
		CZ-A-	9501679	17-01-96
		JP-A-	8048822	20-02-96
EP-A-290388	09-11-88	CA-A-	1331664	23-08-94
		JP-A-	63286448	24-11-88
		US-A-	5134181	28-07-92
WO-A-9306164	01-04-93	AU-B-	657806	23-03-95
		AU-B-	2753492	27-04-93
		BR-A-	9205473	01-03-94
		CA-A-	2097051	28-03-93
		EP-A-	0559876	15-09-93
		FI-A-	932395	26-05-93
		HU-A-	66456	28-11-94
		JP-T-	6502889	31-03-94
		US-A-	5352725	04-10-94
		ZA-A-	9207380	25-03-94
EP-A-429731	05-06-91	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. PCT-Abzeichen
PCT/EPO 95/03577

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
**IPK 6 C08L23/04 C08K3/22 C08K5/3435 A01G9/14 // (C08L23/04,
 C08K3:22, C08K5:17), (C08L23/04, C08K3:22, C08K5:3435)**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08K A01G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP,A,0 690 094 (CIBA-GEIGY) 3.Januar 1996 siehe Ansprüche 1-14 ---	1-11
Y	EP,A,0 290 388 (CIBA-GEIGY) 9.November 1988 siehe Ansprüche 1-23 ---	1-11
Y	DATABASE WPI Week 8709 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-061157 & JP,A,62 016 356 (TEIKOKU KAKO) , 24.Januar 1987 siehe Zusammenfassung ---	1-11
A	WO,A,93 06164 (KERR-MCGEE CHEMICAL) 1.April 1993 siehe Ansprüche 1-4; Abbildungen 5-7 ---	1,2
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'B' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundehgenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldeatum des internationalen Recherchenberichts

25.04.96

4.April 1996

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goovaerts, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03577

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 429 731 (AT PLASTICS) 5.Juni 1991 siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-9 -----	1-11
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/LP 95/03577

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-690094	03-01-96	AU-B- CA-A- CZ-A- JP-A-	2324995 2152580 9501679 8048822	11-01-96 28-12-95 17-01-96 20-02-96
EP-A-290388	09-11-88	CA-A- JP-A- US-A-	1331664 63286448 5134181	23-08-94 24-11-88 28-07-92
WO-A-9306164	01-04-93	AU-B- AU-B- BR-A- CA-A- EP-A- FI-A- HU-A- JP-T- US-A- ZA-A-	657806 2753492 9205473 2097051 0559876 932395 66456 6502889 5352725 9207380	23-03-95 27-04-93 01-03-94 28-03-93 15-09-93 26-05-93 28-11-94 31-03-94 04-10-94 25-03-94
EP-A-429731	05-06-91	KEINE		

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08L 23/04		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/09348 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. März 1996 (28.03.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03577		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1995 (12.09.95)		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 44 33 018.9 16. September 1994 (16.09.94) DE			
(71) Anmelder: A. SCHULMAN PLASTICS N.V. [BE/BE]; Pedro Colomalaan 25, B-2880 Bornem (BE).			
(72) Erfinder: JANSSENS, Marcel; Bakkerstraat 230, B-9200 Dendermonde (BE).			
(74) Anwalt: GODEMEYER, Thomas; Hauptstrasse 58, D-51491 Overath (DE).			
<p>(54) Title: POLYMER COMPOSITION, A METHOD OF PRODUCING THE SAME AND A USE THEREFOR</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYMERE ZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND EINE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a polymer composition with qualities of pesticide-resistance and light stability and containing a polyethylene resin and/or an ethylene-vinyl acetate copolymer, micronised zinc oxide particles with particle diameters of 10-200 nm, and an alkylated amine as a light-stabilizing agent. Another object of the invention is a method of producing the composition in question and the use thereof for greenhouse sheeting and sheeting made from the polymer composition.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften enthaltend ein Polyethylenharz und/oder ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm und ein alkyliertes Amin als Lichtstabilisierungsmittel. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzung sowie die Verwendung der Zusammensetzung für Gewächshausfolien und eine Folie hergestellt aus der polymeren Zusammensetzung.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Polymere Zusammensetzung, Verfahren zu ihrer Herstellung
und eine Verwendung**

Gegenstand der Erfindung ist eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie eine Verwendung als Folie für Gewächshäuser. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Folie, die aus der polymeren Zusammensetzung hergestellt wird.

Folien, die in Gewächshäusern verwendet werden, müssen im allgemeinen gut geschützt sein gegen Licht- und UV-Einstrahlung sowie gegen die Einwirkungen von in den Gewächshäusern verwendeten Pestiziden. Daher werden im allgemeinen derartige Folien durch das Hinzufügen von alkylierten Aminverbindungen insbesondere sogenannten HALS-Verbindungen (HALS = Hindred Amin Light Stabilizers) in Kombination mit UV-Licht absorbierenden Substanzen, wie Benzophenon oder Benzotriazol behandelt. Als Basisharz für derartige Folien werden im allgemeinen Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere allein oder in Kombination mit Polyethylen niedriger Dichte oder linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) verwendet. Die Folien für Gewächshäuser können als Einschicht- oder koextrudierte Mehrschichtfolien hergestellt werden.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß Folien, die mit alkylierten Aminverbindungen gegen UV- und Lichteinwirkung geschützt werden, den Nachteil aufweisen, daß sich allmählich diese Schutzwirkung verringert. Es ist vermutet worden, daß dieser Effekt dadurch auftritt, daß die alkylierten Amine mit den in den Gewächshäusern verwendeten Pestiziden reagieren und so ihren UV-stabilisierenden Effekt verlieren, was eine beschleunigte Zersetzung der Folien zur Folge hat.

-2-

Es ist weiterhin bekannt, daß auch Zinkoxid mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 3 µm einen UV-absorbierenden Effekt besitzt, dadurch daß es UV-Strahlung nicht durchläßt. Es ist weiterhin auch bekannt, daß Zinkoxid bei der Herstellung von Polyolefinen als Neutralisator für halogenhaltige Katalysatoren verwendet wird. Trotz dieser positiven Eigenschaften wurde Zinkoxid bisher nicht in transparenten Folien für Treibhäuser verwendet, weil man davon ausgegangen ist, daß das Hinzufügen von Zinkoxid die Folien lichtundurchlässig macht, so daß sie für den Einsatz in Gewächshäusern nicht mehr geeignet sind.

Die technische Aufgabe der Erfindung liegt daher darin, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die trotz ihres Gehaltes an Zinkoxid die Herstellung einer transparenten Folie ermöglicht und bei der die Zersetzung der alkylierten Amine durch Pestizide nicht möglich ist.

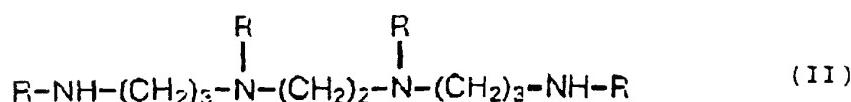
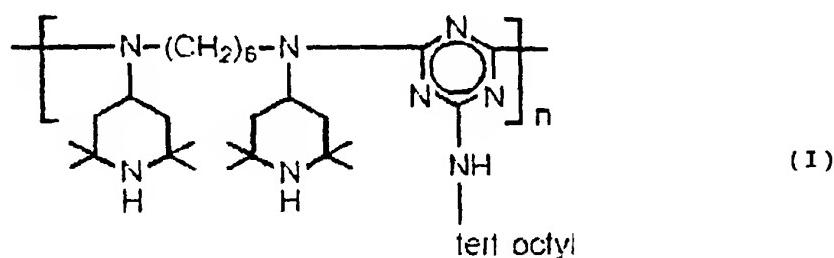
Diese Aufgabe wird durch eine polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften gelöst, die neben dem üblicherweise verwendeten Polyethylenharz und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und dem alkylierten Amin als Lichtstabilisierungsmittel mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm enthält.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, daß bei Verwendung von mikronisierten Zinkoxidpartikeln mit einem Teilchendurchmesser von 10 und 200 nm transparente Folien hergestellt werden können, die sich von denen, die kein Zinkoxid enthalten, in ihrer Transparenz fast nicht unterscheiden lassen. In der polymeren Zusammensetzung wirkt das Zinkoxid dieser Korngröße trotz des geringen Durchmessers noch ausreichend als Barriere für UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 390 nm und ist andererseits ein hervorragendes Stabilisierungsmittel gegen Pestizide, die Halogen enthalten. Durch diese Maßnahmen wird eine Zerset-

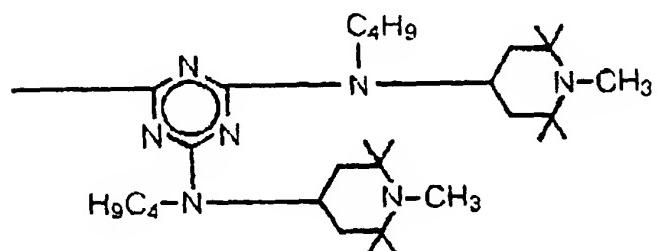
-3-

zung der alkylierten Amine verhindert. Aufgrund der Teilchendurchmesser des mikronisierten Zinkoxids bliben die aus der erfundungsgemäßen polymeren Zusammensetzung hergestellten Folien weiterhin transparent.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die polymere Zusammensetzung ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer in Kombination mit Polyethylen niedriger Dichte oder linearem Polyethylen niedriger Dichte. Als Lichtstabilisierungsmittel wird bevorzugt ein alkyliertes Amin der Formeln I oder II verwendet. Es handelt sich dabei um sogenannte HALS (Hindred Amin Light Stabilizers).



wobei R gleich



-4-

Die mikronisierten Zinkoxidpartikel 1 b sitzen besonders bevorzugt einen Teilchendurchmesser von 20 bis 60 nm und können in Mengen von 0,01 bis 1 Gew% eingesetzt werden. Die alkylierten Amine werden in Mengen von 0,1 bis 2 Gew% eingesetzt. Die polymere Zusammensetzung gemäß der Erfindung kann weiterhin übliche Antioxidanzien, Antiblockmittel, anorganische, infrarotabschirmende Füllstoffe und Antitaumittel enthalten. Die Antioxidanzien werden hinzugefügt, um die thermische Stabilität des Polymeres zu verbessern. Die Antiblockmittel werden hinzugefügt, um das Auffalten der gefalteten Folie zu erleichtern. Die infrarotabschirmenden Füllstoffe sollen einen Wärmeverlust während der Nacht in den Gewächshäusern verringern. Hierfür werden im allgemeinen natürliche Kaoline oder natürliche Siliciumoxide verwendet. Antitaumittel werden hinzugefügt um die Feuchtigkeitskondensation zu verringern, die die Lichtdurchlässigkeit dieser transparenten Filme vermindert. Im allgemeinen werden hierfür hochmolekulare Fettsäureester eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der polymeren Zusammensetzung, wobei die einzelnen Komponenten gemischt, erhitzt, geschmolzen und nach dem Abkühlen granuliert werden. So können die polymeren Zusammensetzungen gemäß der Erfindung beispielsweise auch in hochkonzentrierter Form als granulierte Masterbatch hergestellt werden, das dann unter Hinzufügung weiterer polymerer Grundmaterialien verarbeitet wird.

Mit den aus der erfundungsgemäßen Polymerzusammensetzung üblicher Weise hergestellte Folien können Rosenkultivierungen in Treibhäusern verbessert werden, da die Pflanzen besser vor der Rosenkrankheit "Botrytis" geschützt werden können. Das Wachstum der diese Krankheit verursachenden Schädlinge wird durch UV-Licht einer Wellenlänge von 370 nm stimuliert. Gerade das UV-Licht die-

-5-

ser Wellenlänge wird jedoch durch die Zinkoxidpartikel in der erfindungsgemäßen Folie absorbiert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiele 1 bis 3, Vergleichsbeispiele 1 bis 4

Es wurde eine einschichtige Folie mit einem Durchmesser von 180 µm aus Polyethylen niedriger Dichte mit einem Schmelzindex von 0,3 und verschiedenen Anteilen an mikronisiertem Zinkoxid mit einem Durchmesser von 60 nm und alkylierten Aminen hergestellt. Als Amine wurden die Handelsprodukte der Fa. Ciba-Geigy Chimassorb 944 (Formel I) und Chimassorb 119 (Formel II) verwendet. Die Resistenz gegen Pestizide wurde gemessen, indem einmal pro Monat das bekannte Pestizid "Permethrin" auf die Proben gesprührt wurde. Die Proben wurden dann einem Xenotest 1200 (2) (UV-Prüfgerät der Fa. Hanau) ausgesetzt. Hierbei handelt es sich um einen Test, bei dem die Proben innerhalb kurzer Zeit der jährlichen UV-Strahlung ausgesetzt werden. Damit lässt sich der Alterungsprozeß der Folie in kurzer Zeit simulieren.

Die Restreißdehnung wurde dann als Maß für den Alterungsgrad der Folie ermittelt. Die Ergebnisse werden angegeben in kLy (kiloLangley) bis zu 50 %iger restlicher Ausdehnung. Die mit "Permethrin" besprühten und unbesprühten Proben wurden in einer getrennten Vorrichtung behandelt, um eine Kontamination zu verhindern. Es wurde eine 1 %ige Emulsion von "Permethrin" in Ethanol/Hexan (Verhältnis 9:1) verwendet. Der Xenotest wurde auf 70 °C Betriebstemperatur im Gerät (black panel temperature) und eine rela-

-6-

tiven Luftfeuchtigkeit von 60 % eingestellt. Die Proben wurden auf Plexiglas fixiert. Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der hergestellten Folien, Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei den gemäß Tabelle 1 zusammengesetzten Folien.

Tabelle 1

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
LDPE (Schmelzindex 0,3)	99,2	99,2	98,9	98,9	99,1	99,1	98,9
Chimassorb 944	-	0,8	-	0,8	-	0,8	-
Chimassorb 119	0,8	-	0,8	-	0,8	-	0,8
ZnO, 60 nm ¹	-	-	-	-	0,05	0,05	0,25
ZnO, 1 µm ²	-	-	0,2	0,2	-	-	-
Zn-Stearate ³	-	-	0,1	0,1	0,05	0,05	0,1

¹ mikronisiertes ZnO² handelsübliches ZnO³ Zinkstearat wurde als Prozeßhilfsmittel verwendet.

V = Verleichtsbeispiel

B = Beispiel

Alle Angaben in Gew%.

- 7 -

Tabelle 2

	V1	V2	V3	V4	B1	B2	B3
kLy bis 50% Restreißdehnung. nicht behandelt mit Pestizid	480 260	510 100	520 460	540 430	490 440	530 410	530 410
Lichtdurchlässig- keit [%] nach ASTM D 1003	87	87	63	63	85	85	82
UV-Durchlässig- keit [%] ¹	82	82	60	60	43	43	10

¹ gemessen auf einem UV-Vis Spectrophotometer mit einer Uhlbrichtschen Kugel bei 370 nm.

V = Vergleichsbeispiel

B = Beispiel

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß bei Folien, die mikronisiertes Zinkoxid enthalten, zwischen besprühten und nicht besprühten Proben nur ein geringer Unterschied bezüglich der Restreißdehnung besteht im Vergleich zu Folien, die kein mikronisiertes Zinkoxid enthalten. Hier zeigen die mit Pestizid behandelten Folien eine erheblich geringere Restreißdehnung als die unbehandelten Folien. Bei den Folien, die Zinkoxid des Teilchendurchmessers 60 nm enthalten, fällt weiterhin auf, daß diese eine gute Lichtdurchlässigkeit und eine gute Absorption für UV-Strahlung einer Wellenlänge von 370 nm besitzen und dadurch der Folie für Gewächshäuser optimale Eigenschaften verleihen.

-8-

Beispiele 4 und 5, Vergleichsbeispiele 5 bis 8

Es wurden koextrudierte Mehrschichtfolien eines Durchmessers von 180 µm hergestellt, die im wesentlichen bestehen aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einer Schichtkonfiguration von A = 1:4, B = 2:4 und C = 1:4. In allen drei Schichten wird mikronisiertes Zinkoxid und das Lichtstabilisierungsmittel hinzugefügt. Die Schicht A ist ein Basisharz von Polyethylen niedriger Dichte, die Schicht B ist ein Basisharz von Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Anteil an Vinylacetat von 12 Gew%. Die Schicht C ist identisch zur Schicht B. Weiterhin werden hinzugefügt Antitaumittel und infrarot absorbierende Additive wie folgt (alle Angaben in Gew%):

Schicht A	Antitaumittel 0,5 %
	IR-absorbierendes Mittel 1 %
Schicht B	Antitaumittel 3,0 %
	IR-absorbierendes Mittel 5 %
Schicht C	Antitaumittel 1,0 %
	IR-absorbierendes Mittel 2 %

Aus Tabelle 3 ist die Zusammensetzung der einzelnen Folien zu entnehmen. Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften.

-9-

Tabelle 3

	V5	V6	V7	V8	B4	B5
Polymer	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.	s.o.
Chimassorb 944	-	1,0	-	1,0	-	1,0
Chimassorb 119	1,0	-	1,0	-	1,0	-
ZnO, 60 nm ¹	-	-	-	-	0,05	0,05
ZnO, 1 µm ²	-	-	0,2	0,2	-	-
Zn-Stearate ³	-	-	0,1	0,1	0,05	0,05

Alle Angaben in Gew%.

¹ mikronisiertes ZnO² handelsübliches ZnO³ Zinkstearat wurde als Prozeßhilfsmittel zugegeben.

Tabelle 4

	V5	V6	V7	V8	B4	B5
kLy bis 50% Re-streißechnung mit nicht behandelt, mit Pestizid	560 300	580 120	620 520	630 430	590 500	610 410
Lichtdurchlässigkeit [%] nach ASTM D 1003	91	91	70	70	87	87

Aus den Tabellen 3 und 4 kann ersehen werden, daß insbesondere die Folien, die mikronisiertes Zinkoxid eines Durchmessers von 60 nm besitzen, hervorragende Eigenschaften bezüglich der Lichtdurchlässigkeit besitzen und

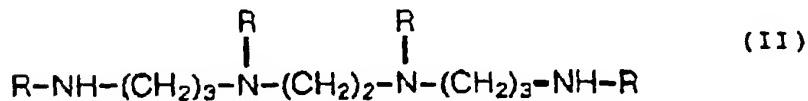
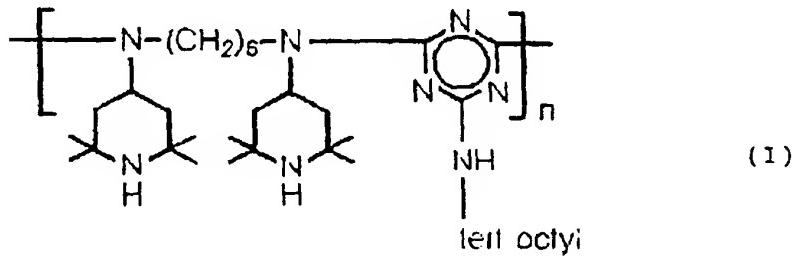
-10-

darüber hinaus auch bei Behandlung mit Pestiziden ihre Stabilität behalten. Sie sind dadurch solchen Folien, die Zinkoxid eines Durchmessers von 1 µm enthalten, überlegen und ebenfalls solchen, die gar kein Zinkoxid enthalten.

-11-

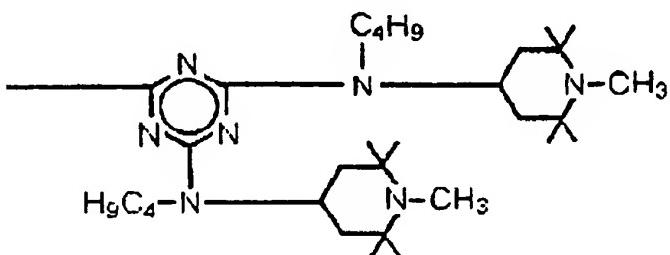
Patentansprüche

1. Polymere Zusammensetzung mit pestizidresistenten und lichtstabilen Eigenschaften enthaltend ein Polyethylenharz und/oder eine Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ein alkyliertes Amin als Lichtstabilisierungsmittel und mikronisierte Zinkoxidpartikel mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 200 nm.
2. Polymere Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikronisierten Zinkoxidpartikel einen Teilchendurchmesser von 20 bis 60 nm besitzen.
3. Polymere Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer in Kombination mit einem Polyethylen niedriger Dichte oder einem linearen Polyethylen niedriger Dichte enthalten ist.
4. Polymere Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß als Lichtstabilisierungsmittel ein alkyliertes Amin der Formel I oder II enthalten ist.



-12-

wobei R gleich



5. Polymere Zusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß sie in konzentrierter und granulierter Form als Masterbatch vorliegt.
6. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Zinkoxid 0,01 bis 1 Gew% beträgt.
7. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß Antioxidanzien, Antiblockmittel, anorganische Infrarot abschirmende Füllstoffe und Antitaumittel enthalten sind.
8. Polymere Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß alkylierte Amine in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew% enthalten sind.
9. Verfahren zur Herstellung der polymeren Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten gemischt, erhitzt, geschmolzen und nach dem Abkühlen granuliert werden.
10. Verwendung der polymeren Zusammensetzung gemäß Ansprüchen 1 bis 8 für Gewächshausfolien.

-13-

11. Folie, hergestellt aus der polymeren Zusammensetzung
gemäß Ansprüchen 1 bis 8.